

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-268187

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl.⁶

B 3 2 B 17/06

識別記号

F I

B 3 2 B 17/06

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平10-79365

(22)出願日 平成10年(1998)3月26日

(71)出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 鈴木 隆信

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(74)代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

(54)【発明の名称】 ガラス積層体及びガラス貼り合わせ用のフッ素樹脂シート

(57)【要約】

【課題】 防火、防炎性に優れ、強固な接着性を有し、破片飛散防止効果が極めて優れたガラス積層体及びガラス貼り合わせ用のフッ素樹脂シートを提供する。

【解決手段】 ガラスとフッ素樹脂シートを、ポリメチルメタクリレートの一部を少なくともアミノアルキル(メタ)アクリレートで置換したアクリル酸エステル共重合体を介して接着したことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラスとフッ素樹脂シートを、ポリメチルメタクリレートの一部を少なくともアミノアルキル（メタ）アクリレートで置換したアクリル酸エステル共重合体を介して接着したことを特徴とするガラス積層体。

【請求項2】 フッ素樹脂シートの少なくとも片面に、ポリメチルメタクリレートの一部を少なくともアミノアルキル（メタ）アクリレートで置換したアクリル酸エステル共重合体被膜を設けたことを特徴とするガラス貼り合わせ用のフッ素樹脂シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラスとフッ素樹脂シートとの積層体、およびその積層体を得るためのガラスに接着性を有するフッ素樹脂シートに関する。

【0002】

【従来の技術】ガラス板は、透明性、強度を有する材料であるが耐衝撃性が弱く、それを補う方法として、プラスチックシートと貼り合わせた安全ガラスが一般に用いられている。しかし、一般のプラスチックシートでは、ガラスが割れたときの破片の飛散を防止する事ができるが、火災時にはプラスチックシートが燃焼するので、難燃性を満足させることはできない。そこで、防火、防炎性を有し、かつ、通常時に割れても破片飛散防止を有するガラスとして、ガラス板にフッ素樹脂シートを接着した防火安全ガラスが提案されている。

【0003】しかし、フッ素樹脂シートはガラス等の他の材料と接着性に乏しいので、強固な接着を達成しようとすると、接着剤を用いることが必要となるが、いずれにせよ、強固な接着を達成することは困難であった。

【0004】従来合わせガラスを製造するための中間膜として、ポリビニルブチラル、エチレン-酢酸ビニル共重合体などが用いられているが、これらの材料をフッ素樹脂シートとガラスとの接着に適用しても強固な接着を達成することはできない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の問題点を解決したガラスとフッ素樹脂シートが強固に接着された新規の積層体及びその様な積層体を得るための新規の貼り合わせ用フッ素樹脂シートを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記の目的は以下の手段によって達成される。すなわち、本発明は、ガラスとフッ素樹脂シートをポリメチルメタクリレートの一部を少なくともアミノアルキル（メタ）アクリレートで置換したアクリル酸エステル共重合体を介して接着したことを特徴とするガラス積層体を提案するものであり、更にフッ素樹脂シートの少なくとも片面に、ポリメチルメタ

クリレートの一部を少なくともアミノアルキル（メタ）アクリレートで置換したアクリル酸エステル共重合体被膜を設けたことを特徴とするガラス貼り合わせ用のフッ素樹脂シートを提案するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳しく説明する。

【0008】本発明におけるフッ素樹脂シートは、モノマー成分がフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素系モノマーの単独重合体または共重合体、あるいは、前記含フッ素系モノマーに、エチレン、アルキルビニルエーテル等のビニルモノマーなどが併用された共重合体、あるいはこれらの混合物からなるものである。

【0009】そして、シート状に成形できるもの、すなわち、熱溶融成形可能なものであれば良く、テトラフルオロエチレンの単独重合体（PTFE）以外のフッ素樹脂は特に制限なく使用することができる。

【0010】具体的には、テトラフルオロエチレン-パーフロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライドなどが挙げられる。そして防火ガラスを得ようとする時は難燃性を確保するためにフッ素の含有量が55重量%以上好ましくは60重量%以上のものを選択するのが好ましい。

【0011】このフッ素樹脂シートとしては、後述の理由により成分としてフッ化ビニリデンを含むものが好ましい。特に好ましいフッ素樹脂シートとしては、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの3元共重合体が挙げられる。この3元共重合体の好ましい共重合比は、フッ化ビニリデン20～40重量%、テトラフルオロエチレン20～60重量%、ヘキサフルオロプロピレン5～20重量%である。

【0012】この共重合体のシートは結晶性が低く透明性が良好で、柔軟で耐衝撃性に優れ、また融点が比較的低いのでガラスとの熱融着に適している。

【0013】フッ素樹脂シートの厚さは特に制限されないが、ガラスと積層したときの耐衝撃性に及ぼす影響などを考慮すると、50～2000 μ mの範囲が好ましい。

【0014】フッ素樹脂シートの成形は一般に知られている方法によればよく、例えば、フッ素樹脂を有機溶剤に溶解して、剥離性基材の上に均一に塗布した後、有機溶剤を乾燥除去して基材から剥がしてシート化する方法、フッ素樹脂の水系ディスパーションを剥離性の基材上に均一に塗布した後、水を乾燥する方法、あるいは、

押出法、カレンダー法等の熱可塑性成形によりシート化する方法などが可能である。

【0015】このフッ素樹脂シートには、各種添加剤をフッ素樹脂シートの特性、特に透明性を損なわない範囲内で添加する事ができる。

【0016】このフッ素樹脂シートをガラスと接着するための接着性被膜は、フッ素樹脂シートの少なくとも片面、好適には両面に設けられる。またガラス面に形成しても良い。

【0017】接着性被膜を形成する接着剤は、ポリメチルメタクリレートの一部を少なくともアミノアルキル（メタ）アクリレートで置換したアクリル酸エステル共重合体である。アミノアルキル（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸アミノメチル、（メタ）アクリル酸β-アミノエチル、（メタ）アクリル酸γ-アミノプロピル、（メタ）アクリル酸N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピル、（メタ）アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸N、N-ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ト-ブチルアミノエチル、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、（メタ）アクリロイルモルホリン、N-（メタ）アクリロイルピロリドン、N-（メタ）アクリロイルカプロラクタム、（メタ）アクリル酸ポリ（アミノエチル）などが代表的に使用できる。

【0018】アミノアルキル（メタ）アクリレートの含有量は0.1重量%～30重量%以下が好ましい。

【0019】0.1重量%未満であればガラスと接着した場合に極性効果が損なわれるためか、接着性、特にガラスとの接着性が不十分となり、30重量%を越えると軟化温度が低くなるためか接着性やハンドリング性（抗ブロッキング性）が悪化し、さらには着色（黄変）、耐候性や耐水性が低下し易い。

【0020】その他適宜要求される性能に応じて、各種モノマーを共重合することも可能である。例えば、耐熱性が必要であれば、（メタ）アクリル酸や、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等を共重合し、さらに、ポリイソシアネートやメラミン等、架橋剤を別に加えて硬化させたり、可塑性が必要であればアクリル酸エチルやアクリル酸ブチル等を共重合することも可能である。

【0021】接着性被膜中には酸化防止剤、顔料、紫外線吸収剤等を接着性、透明性を損なわない範囲で添加することが可能である。

【0022】接着性被膜の形成は、上述の接着剤を有機溶剤中に溶解させ、ガラスまたはフッ素樹脂シートの表面に均等に塗布して、その後加熱して乾燥させ、直接被膜を形成する方法や、接着剤溶液を剥離性の基材上に均一に塗布し乾燥させ、その後フッ素樹脂シートとの熱融着により転写して形成する方法等が可能である。

【0023】フッ素樹脂シートに接着性被膜を形成する場合、フッ素樹脂シートの表面に皺が入る虞がある場合

は、剥離性の基材をフッ素樹脂シートの背面に積層して「腰」を持たせ、接着性被膜を形成した後、剥離性基材を剥離させる方法もあり、フッ素樹脂シートの形成の際に剥離性の基材を使用すれば、それがそのまま利用できる。

【0024】フッ素樹脂シートの表面に接着性被膜を形成するにあたっては、フッ素樹脂シートと接着性被膜との接着性を向上させるため、フッ素樹脂シートの表面を予めコロナ放電処理、プラズマ放電処理、ナトリウム-アンモニウム処理などの方法によりエッチングあるいは酸化することもできる。

【0025】本発明のガラス積層体を得るには、ガラスの表面に前記接着性被膜を形成し、フッ素樹脂シートと加熱圧着して融着させる方法、または、フッ素樹脂シート表面に前記接着性被膜を形成し、これをガラスに加圧圧着して融着させる方法によることができる。

【0026】そして、得られるガラス積層体は、透明性、接着強度に優れ、また、高い難燃性を持った積層体も製造可能となる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

（実施例1）フッ化ビニリデン40重量%、ヘキサフルオロプロピレン20重量%、テトラフルオロエチレン40重量%からなる共重合フッ素樹脂を押出機により押出して、厚さ200ミクロンのフッ素樹脂シートを得た。

【0028】そして、接着剤として、N、Nジメチルアミノエチルアクリレート5重量%、メチルメタクリレート95重量%からなるアクリル酸エステル共重合体を有機溶剤（トルエン：MEK＝2：1）に溶解させ、フッ素樹脂シート上にコーターで塗布した。ついで、100℃の加熱炉で30秒間加熱して、溶剤を乾燥、除去し、フッ素樹脂シート片面に厚さが2ミクロンの接着性被膜を形成し、ガラス貼り合わせ用シートを得た。このシートを用い、下記の評価方法により、接着性の評価を行った。その結果を表1に示す。

（評価方法）

接着強度の評価

（1）試料の作製

厚さ3mm（大きさ、150mm×50mm）のソーダガラスと、フッ素樹脂シートを、接着性被膜がガラス面に向くように重ねて、熱プレス機で、140℃、2kg/cm²の条件で5分間、加圧加熱を行って貼り合わせた。

（2）常態強度

貼り合わせたフッ素樹脂シートの表面に18mmの間隔で2本のノッチを入れ、そのノッチ間のフッ素樹脂シートをノッチ方向に平行に、23℃において、180度の角度で速度5mm/minで剥がし、その時の接着強度（gf/18mm）を常態強度とした。

(3) ボイル強度

上記の条件で貼り合わせた後、100℃の沸騰水中に2時間漬けて取り出し、同様に測定した接着力をボイル強度とした。

(実施例2) メタクリル酸ポリ(アミノエチル)2重量%、メチルメタクリレート80重量%、ブチルアクリレート18重量%からなるアクリル酸エステル共重合体を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

(比較例1) 接着剤としてポリメチルメタクリレートを10用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

(比較例2) 接着剤をアクリル酸3重量%、メチルメタ*

*アクリレート97重量%からなるアクリル酸エステル共重合体を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

(比較例3) 接着剤としてメタクリル酸1重量%、ヒドロキシエチルアクリレート2重量%、メチルメタアクリレート90重量%、ブチルアクリレート7重量%からなるアクリル酸エステル共重合体100重量部に対して、ヘキサメチレンジイソシアネート5重量部を配合した接着剤を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

実施例、比較例	接着強度 (gf/18mm)		判定
	常 態	ボイル後	
実施例1	1300	1200	○
実施例2	1700	1100	○
比較例1	340	20	×
比較例2	410	0	×
比較例3	600	10	×

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、強固な接着強度が得られ、破片飛散防止効果も極めて優れ、かつ防火、防炎性※

※に優れたガラス積層体及びガラス貼り合わせ用のフッ素樹脂シートを提供できる。